

W 2080-02

10

## PRODUCTION OF POLYOLEFIN POROUS FILM

Patent number: JP3042025  
Publication date: 1991-02-22  
Inventor: TAKEGAWA HIROSHI; DOI YOSHINAO  
Applicant: ASAHI CHEMICAL IND  
Classification:  
- international: B01D71/26; C08J9/26; C08L23/00; B01D71/00;  
C08J9/00; C08L23/00; (IPC1-7): B01D71/26; C08J9/26;  
C08L23/00  
- european:  
Application number: JP19890175430 19890710  
Priority number(s): JP19890175430 19890710

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP3042025

**PURPOSE:** To form a polyolefin porous film by melting and molding a mixture of polyolefin resin having a specified mol.wt., an org. liquid material having a specific SP value and inorg. fine powder material, and then extracting the org. liquid material and inorg. fine powder material from the molded body.

**CONSTITUTION:** Such an inorg. fine powder of hydrophobic silica is prepared that has the average primary particle size of 0.005-0.5μ and the specific surface area of 30-500m<sup>2</sup>/g and that requires >=30vol.% methanol (MW value) to completely wet the powder material. This inorg. fine powder material is mixed with the polyolefin resin having >15000 number mean mol.wt., and the org. liquid material of 8.4-10.5 SP value, and then molten and molded. Then the org. liquid material and inorg. fine powder material are extracted from the molded body to obtain the porous film. The preferable org. liquid material is, for example, phthalates such as diethyl phthalate, or sebacates such as dioctyl sebacate.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許番号

第2835365号

(45)発行日 平成10年(1998)12月14日

(24)登録日 平成10年(1998)10月9日

(51)Int.Cl.  
B 01 D 71/26  
C 08 J 9/26  
// C 08 L 23:00

識別記号  
CES

F I  
B 01 D 71/26  
C 08 J 9/26  
CES

請求項の数1(全8頁)

(21)出願番号 特願平1-175430  
(22)出願日 平成1年(1989)7月10日  
(65)公開番号 特開平3-42025  
(43)公開日 平成3年(1991)2月22日  
審査請求日 平成8年(1996)6月28日

(73)特許権者 99999999  
旭化成工業株式会社  
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
(72)発明者 竹川 北呂志  
滋賀県守山市小島町515番地 旭化成工  
業株式会社内  
(72)発明者 土井 良直  
滋賀県守山市小島町515番地 旭化成工  
業株式会社内  
(74)代理人 弁理士 清水 猛 (外1名)  
審査官 杉江 渉

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリオレフィン多孔膜の製造方法

1  
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】数平均分子量15,000以上のポリオレフィン樹脂とSP値8.4~10.5の有機液状体及び無機微粉体を混合した後、溶融成形し、次いでかかる成形物より有機液状体及び無機微粉体を抽出することを特徴とする多孔膜の製造方法において、無機微粉体として、平均一次粒径が0.005~0.5μ、比表面積30~500m<sup>2</sup>/gの範囲にあり、粉体が完全にぬれるメタノールの容量% (MW値) が30%以上である疎水性のシリカを用いることを特徴とする、ポリオレフィン多孔膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は、ポリオレフィン樹脂からなる優れた耐薬品性、優れた濾過性能、優れた機械的特性を備え、かつ微細な孔からなる均質な三次元の多孔構造を有する多孔膜

10

2  
の製造方法に関するものである。

(従来の技術)

従来技術によるポリオレフィン多孔膜の製造方法を開示するものとして、特公昭60-23130号公報などが知られている。

しかしながら、上記公報に開示の方法において、無機微粉体として通常の親水性シリカを用いて製造された多孔膜には、膜の内部に数μ以上の粗大孔(マクロボイド)や、膜表面に成形方向に巾數十μ以上のクラック状の溝(ダイライン)が多く存在し、膜の機械的特性を低下させ、また、上記欠点により薄膜化が困難であり、さらに、ダイラインの発生等により連続的な生産が不可能であって、生産性が劣るという問題点があった。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、上記問題点が解決されたポリオレフ

イン多孔膜の製造方法を提供することである。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究の結果、特殊な疎水性シリカを多孔膜形成のための抽出用微粉体として用いることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は：

数平均分子量15,000以上のポリオレフィン樹脂とSP値8.4~10.5の有機液状体及び無機微粉体を混合した後、溶融成形し、次いでかかる成形物より有機液状体及び無機微粉体を抽出することを特徴とする多孔膜の製造方法において、無機微粉体として、平均一次粒径が0.005~0.5μ、比表面積30~500m<sup>2</sup>/gの範囲にあり、粉体が完全にぬれるメタノールの容量% (MW値) が30%以上である疎水性のシリカを用いることを特徴とする、ポリオレフィン多孔膜の製造方法に関するものである。

本発明に用いられるポリオレフィン樹脂は、重量平均分子量 ( $M_w$ ) が少なくとも600,000未満であることが必要であって、好ましくは300,000以下であり、かつ数平均分子量 ( $M_n$ ) が15,000以上であることが必要であって、好ましくは17,000以上である。

$M_n$ が15,000未満のポリオレフィン樹脂を用いた場合、得られた多孔物は伸びが50%以下と小さく脆いものとなってしまい、実用に供することができない。 $M_w$ が600,000以上のポリオレフィン樹脂では、溶融時の流動性が小さいため、押出成形による薄膜成形性や射出成形による成形体の成形性が悪くなる。さらに、ポリオレフィン樹脂が形成する網状構造の開孔面積が減少し、空孔度も低下し、電気抵抗が増大し、透過性能が低下し好ましくない。

本発明におけるポリオレフィン樹脂としては、 $M_w < 600,000$ 、 $M_n \geq 15,000$ の範囲のものであれば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のα-オレフィンの重合体およびこれらの混合物、またはエチレン、プロピレン、ブテン、ヘキサン等のα-オレフィンの二種以上の共重合体であってもよい。これらの樹脂のうち、ポリエチレンまたはエチレンが主なる共重合体が特に好ましい。

本発明に用いられる有機液状体は成形物注より抽出され、成形物に多孔性を賦与するものである。有機液状体は溶融成形時に液体であり、かつ不活性であることが要求される。さらに、有機液状体は、溶解パラメータ (SP値) が8.4~10.5の範囲のものでなくてはならない。好ましくは8.4~9.9であり、さらに好ましくは8.6~9.5である。

この範囲のものを用いることにより、溶融成形時に、有機液状体は適度にポリオレフィン樹脂中に溶解し、冷却固化時には大半が無機微粉体表面に吸着した状態を形成する。この結果、良好な成形性、抽出性、機械的強度、低電気抵抗の多孔物が得られる。さらに、有機液状

体のSP値を8.4~10.5の範囲で選ぶことによりポリオレフィン多孔体の平均孔径を0.05~0.5μの間に調節することが可能である。

有機液状体のSP値が10.5を超えると、樹脂への溶解性が低下し、成形時に遊離する。このために、樹脂同士の溶着が妨げられ、成形性が悪化し、かつポリオレフィン樹脂の網状構造の平均孔径が0.5μ以上に粗大となり、強伸度が低下する。

また、SP値が8.4未満であると、ポリオレフィン樹脂への溶解性が増加し、冷却時にミクロ相分離が起こりにくくなる。この結果、溶融物の溶着は充分に行われ、機械的強度は向上する反面、有機液状体の造孔性が低下し、ポリオレフィン構造体の平均孔径が0.05μ以下となり、かつ有機液状体と無機微粉体を抽出した際、収縮が大きくて気孔率が低下し、外観も悪化する。

本発明に用いられるSP値が8.4~10.5の有機液状体の例としては、フタル酸ジエチル (DEP) 、フタル酸ジブチル (DBP) 、フタル酸ジオクチル (DOP) 等のフタル酸エステル；セバシン酸ジオクチル (DOS) 等のセバシン酸エステル；アジピン酸ジオクチル等のアジピン酸エステル；トリメリット酸トリオクチル (TOTM) 等のトリメリット酸エステル；リン酸トリブチル (TBP) 、リン酸オクチルジフェニル等のリン酸エステルが挙げられる。これらのうち、特にDOP、DBPが好ましい。

本発明に用いられる無機微粉体は、有機液状体を保持する担体としての機能を持ち、更にミクロ相分離の核としての機能を持つものである。即ち、溶融成形時に有機液状体の遊離を防止し、成形を容易にするものであり、ミクロ相分離の核として有機液状体を高度にミクロ分散させ、有機液状体の凝集を高度に防止する働きをもつ。さらに、抽出されて空孔を形成する働きをもつ。

本発明に用いられる無機微粉体は、平均一次粒径が0.005~0.5μm、比表面積30~500m<sup>2</sup>/gの範囲にあり、粉体が完全にぬれるメタノールの容量% (MW値) が30%以上である疎水性のシリカである。

なお、ここで規定する「粉体が完全にぬれるメタノールの容量% (MW値) とは、メタノールウエッタビリティ一法により測定した値であり、具体的には後記17頁1~11行に記載の測定方法により得られた値である。」

疎水性シリカを用いることにより、シリカ同士の凝集がなくなり、また疎水性であるポリオレフィン樹脂及び有機液状体との親和性が、親水性のシリカを用いる場合に比べて増加するので、無機微粉体の高度なミクロ分散が達成され、その結果、マクロポイドの生成およびダイラインの発生を防止し、マクロポイド及びダイラインのない微細な均一な三次元の多孔構造を持ったポリオレフィン多孔体が生成される。

また、親水性のシリカを用いた場合には、SP値が9.9以上の有機液状体を用いると、成形性が悪化し、得られる成形品にマクロポイド、ダイラインが多く存在し、ボ

リオレフィン樹脂の網目構造も不均一になり、強伸度が低下する。

これに対して疎水性のシリカを用いた場合には、疎水性であるポリオレフィン樹脂及び有機液状体との親和性が、親水性のシリカを用いる場合に比べて増加するので、SP値9.9~10.5の範囲の有機液状体を使用した場合にも、マクロボイド及びダイラインのない微細な均一な三次元の多孔構造を持ったポリオレフィン多孔体が生成される。

また、疎水性のシリカを用いた場合には、無機微粉体の高度なミクロ分散が達成され、その結果、マクロボイドの生成およびダイラインの発生を防止することにより、親水性のシリカを用いた場合に比べて薄膜化が可能となる。

さらに、ダイラインの発生を防止することにより、連続的な生産が可能となり、生産性が飛躍的に向上される。

本発明の多孔膜の製造方法をさらに詳しく説明する。

疎水性シリカ、有機液状体およびポリオレフィン樹脂の合計容量に対して7~42容量%、好ましくは10~20容量%の疎水性シリカ、30~75容量%、好ましくは50~70容量%の有機液状体、10~60容量%、好ましくは15~40容量%のポリオレフィン樹脂の三者を混合する。

この時、疎水性シリカの量が7容量%未満では、有効な多孔物を造るのに必要な有機液状体を吸着することができなく、混合物は粉末または顆粒状態に保つことができず、成形が困難となる。一方、42容量%を超えると溶融時の流動性が悪く、かつ得られる成形品は脆く実用に供することができない。

また、粉体が完全にぬれるメタノールの容量% (MW値) が30%以下であるシリカを用いると、シリカ同士が凝集してしまい、また、疎水性であるポリオレフィン樹脂及び有機液状体との親和性も親水性のシリカを用いた場合と比べて改善されず、得られる成形品にはマクロボイド(粗大孔)や、ダイライン(クラック状の溝)が多く存在し、膜の機械的特性を低下させる。

また、上記欠点により薄膜化が困難であり、さらにダイラインの発生等により連続的な生産が不可能となり、生産性が劣るという問題点が生じる。特にSP値が9.9以上の有機液状体との組合せでは、親和性が低下することにより、成形性がさらに悪化し、得られる成形品にはマクロボイドが多く存在し、ポリオレフィン樹脂の網目構造も不均一になり、強伸度が低下し、実質的に良好な膜が得られない。

有機液状体の量は、30容量%未満では有機液状体の空孔形成に対する寄与率が低下し、得られる多孔膜の気孔率は40%を下まわり、実質的に多孔膜として有効なものが得られない。一方、75容量%を超えると成形が困難となり、機械的強度の高い多孔物は得られない。

ポリオレフィン樹脂が10容量%未満では、樹脂が少な

すぎて強度が小さく、成形性も悪い。60容量%を超えると、気孔率の大きい多孔膜が得られず好ましくない。

本発明に供せられる配合物は主にポリオレフィン樹脂、疎水性シリカ、有機液状体の三者により構成される。しかしながら、他に本発明の効果を大きく阻害しない範囲で、滑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、成形助剤等を必要に応じて添加することは何ら差し支えない。

これら三成分の混合には、ヘンシェルミキサー、V-ブレンダー、リボンブレンダー等の配合機を用いた通常の混合法で充分である。三成分の混合順序としては、三成分の同時に混合するよりも、まず疎水性シリカと有機液状体を混合して疎水性シリカに有機液状体を充分に吸着させ、次いでポリオレフィン樹脂を配合して混合するのが、溶融成形性の向上、得られる多孔物の空孔度および機械的強度の向上に有効である。

この混合物は、押出機、パンパリーミキサー、二本ロール、ニーダー等の溶融混練装置により混練される。得られる混練物は、溶融成形方法により成形されるが、本発明方法に用いられる溶融成形方法としては、Tダイ法、インフレーション法、中空のダイスを用いた方法等の押出成形、カレンダー成形、圧縮成形、射出成形等がある。また、混合物を押出機、ニーダーラーダー等の混練・押出両機能を有する装置により、直接成形することも可能である。

これらの成形法により三成分配合物は0.025~25mmの肉厚の成形物に成形される。0.025~2.5mmの膜状物、特に0.025~0.30mmの薄膜の成形には、押出成形が特に有効である。また、膜の形状としては、中空糸状、チューブ状、平膜状等が可能である。

得られた膜から溶剤を用いて有機液状体の抽出を行う。抽出に用いる溶剤は、有機液状体を溶解し得るものであるが、ポリオレフィン樹脂を実質的に溶解するものであってはならない。

抽出は、回分法や向流多段法等の膜状物の一般的な抽出方法により容易に行われる。抽出に用いられる溶剤としては、メタノール、アセトン等が挙げられるが、特に1,1,1-トリクロロエタン、トリクロルエチレン等のハロゲン系炭化水素が好ましい。

有機液状体の抽出が完了した半抽出多孔膜は必要に応じて溶剤の乾燥除去を行っても良い。次いで、疎水性シリカの溶剤で疎水性シリカの抽出を行う。抽出に先立ち、半抽出多孔膜を50~100%エチルアルコール水溶液に浸漬した後、水に浸漬して水になじませると、抽出が更に効率良くむらなく行われる。抽出は回分法、向流多段法等の一般的な抽出方法により数秒~数十時間のうちに容易に終了する。

疎水性シリカの抽出に用いられる溶剤としては、苛性ソーダ、苛性カリのようなアルカリ水溶液が用いられる。その他ポリオレフィン樹脂を実質的に溶解せず、疎

水性シリカを溶解するものであれば特に限定されるものではない。

また、孔径を大きくしたり、気孔率を高めるために、有機液状体、疎水性シリカの一方又は両方を抽出した多孔膜を一軸又は二軸に延伸を行うこともできる。

本発明によって製造された多孔膜は、長時間の連続生産が可能であり、実質的にポリオレフィン樹脂からなり、マクロポイド（粗大孔）やダイライン（クラック状の溝）のない均質な三次元の網状構造を形成する、連通の細孔によって構成されており、狭い孔径分布を有し、優れた耐薬品性と上記孔構造の結果、優れた透水性や透気性と高い濾過性能とを兼ね備えたミクロフィルターを実現するものである。

本発明の明細書及び実施例に示されている諸物性は、次の測定方法によった。

①重量平均分子量 ( $M_w$ ) :

数平均分子量 ( $M_n$ ) :

CPU測定装置-Waters社製Model 200,

カラム-東洋ソーダ製G 7000S～G 3000S,

溶剤-トリクロルベンゼン、

測定温度-135°C

②組成比（容量%）：

各組成の添加重量を真比重によって除した値から算出した。

③気孔率（%）：

気孔率=空孔容積/多孔膜容積×100、

空孔容積=含水重量-絶乾重量、

④比表面積：

BET吸着法により測定。

⑤平均孔径（μ）（ハーフ・ドライ法）：

ASTM F316-70により測定。

⑥最大孔径（μ）（バブル・ポイント法）：

ASTM F316-70及びE128-61により測定。

⑦透水量（ℓ/m<sup>2</sup>・hr・atm・25°C）：

25°C、差圧1kg/cm<sup>2</sup>にて測定。

⑧破断強度（kg/cm<sup>2</sup>）、破断伸度（%）：

インストロン型引張試験機によりASTM D882に準じて測定（歪速度2.0mm/mm・min）。

⑨溶解パラメーター（SP値）：

次式により算出（Smallの式）。

$$SP\text{ 値} = \frac{d \sum G}{M}$$

d : 比重、

G : モル索引定数、

⑩電気抵抗（Ω・dm<sup>3</sup>/枚、Ω・dm<sup>3</sup>/0.1m<sup>2</sup>/）：

JIS-C-2313に準じて測定。

極板は純ニッケル板。

電解液は比重1.30の苛性ソーダ水溶液。

⑪粉体が完全にぬれるメタノールの容量%（MW値）：

シリカ0.2gをビーカーに採取し、純水50mlを加える。

電磁攪拌しながら、液面下へメタノールを加え、液面上にシリカが認められなかった点を終点とし、要したメタノール量から次式より算出する。

X

$$MW\text{ 値} = \frac{X}{50 + X} \times 100$$

X : メタノール使用量 (ml)。

即ち、これを言い直すと、以下の通りになる。

「メタノールの容量%」の値は、「要したメタノール量 (ml) の「純水50mlと要したメタノール量 (ml) の和」に対する割合である。

（実施例）

次に本発明の効果を明らかにするために実施例及び比較例を示す。しかし本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

実施例1

MW値50%、平均一次粒径16μ、比表面積110m<sup>2</sup>/gの疎水性シリカ13.5容量%、フタル酸ジブチル56.3容量%をヘンシェルミキサーで混合し、これにMW=270,000、 $M_n=43,000$ のポリエチレン樹脂（Suntec SH-800）30.2容量%を添加し、再度ヘンシェルミキサーで混合した。

該混合物を87mmの二軸押出機で押出し、ペレットに

30 した。このペレットを30mmの二軸押出機に中空糸口を取り付けた中空糸製造装置で中空糸状に成形した。成形された中空糸を60°Cの1,1,1-トリクロロエタン中に1時間浸漬して、フタル酸シブチルを抽出した後、乾燥させた。

次いで、50%エチルアルコール水溶液に30分浸漬し、更に水中に移して30分浸漬して、中空糸を親水化した。更に、70°C、20%苛性ソーダ水溶液中に1時間浸漬して、疎水性シリカを抽出した後、洗浄し、乾燥した。

得られたポリエチレン多孔膜は外径1.25mm、内径0.68mmで平均孔径0.25μ、最大孔径0.33μ、透水量は1900ℓ/m<sup>2</sup>・hr・atm・25°Cであり、破断強度65kg/cm<sup>2</sup>、破断伸度は600%であった。

得られた多孔膜の横断面の電子顕微鏡写真を第1図及び第2図に示す、この多孔膜は均質な三次元の多孔構造をしていた。

また、この多孔膜の製造は、96時間の連続製造が可能であった。

比較例1

シリカとしてMW値0%、平均一次粒径16μ、比表面積280m<sup>2</sup>/gの親水性シリカ12.4容量%、フタル酸ジオク

チル63.8容量%、ポリエチレン樹脂 (Suntec SH-80 0) 23.8容量%を実施例1と同様にして操作し、ポリエチレン多孔膜を得た。

得られたポリエチレン多孔膜は、外径1.25mm、内径0.68mmで平均孔径0.23μ、最大孔径0.30μ、透水量1750ℓ/m<sup>2</sup>·hr·atm·25℃であり、破断強度50kg/cm<sup>2</sup>、破断伸度は450%であった。

得られた多孔膜の横断面の電子顕微鏡写真を第3図に示す。多孔膜中にマクロボイド（粗大孔）が多数見られ、必ずしも均質な構造ではなかった。

また、この多孔膜の製造は、2時間しか連続製造ができないなかった。

実施例2～3

ポリエチレン樹脂及び疎水性シリカ、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチルの混合割合を変えた以外は、実施例1と同様にしてポリエチレン多孔膜を得た。

得られたポリエチレン多孔膜の性能を第1表に示す。実施例2～3とも100時間程度の連続製造が可能であった。

第 1 表

実 施 例	組成比 (容量%)			外 径 (mm)	内 径 (mm)	最大 孔 径 ( $\mu$ )	透 水 量 ( $\ell / m^2 \cdot hr \cdot atm$ · 25°C)	破 断 強 度 (kg/cm <sup>2</sup> )	破 断 伸 度 (%)
	SH-800	疎水性シリカ	DBP						
2	29.8	12.9	0	57.3	1.22	0.67	0.19	610	75
3	24.8	14.2	41.8	19.2	1.23	0.67	0.37	2700	55

(注) SH-800: ポリエチレン樹脂、  
DBP: フタル酸ジブチル、  
DOP: フタル酸ジオクチル

また、得られた多孔膜の断面の電子顕微鏡写真はいずれも均質な多孔構造をしていた。

#### 実施例4

MW値35%、平均一次粒径12 $\mu$ 、比表面積170 $m^2/g$ の疎水性シリカ14.4容量%、フタル酸ジブチル60.5容量%、ポリエチレン樹脂(サンテック SH-800)25.1容量%を実施例1と同様にして操作し、ポリエチレン多孔膜を得た。

得られたポリエチレン多孔膜は外径3.10mm、内径1.95mmで、最大孔径0.33 $\mu$ 、透水量は980 $\ell / m^2 \cdot hr \cdot atm$  · 25°Cであり、破断強度35kg/cm<sup>2</sup>、破断伸度は300%であった。

また、この多孔膜の断面の電子顕微鏡写真は均質な多孔構造をしていた。

## 〔発明の効果〕

本発明により、優れた耐薬品性と優れた濾過性能、優れた機械的物性を備え、マクロボイド（粗大孔）やダイライン（クラック状の溝）がなく、かつ微細な孔からなる均質な三次元の多孔構造を有し、また、長時間の連続製造が可能で、生産性が飛躍的に向上したポリオレフィン多孔膜が得られるようになった。

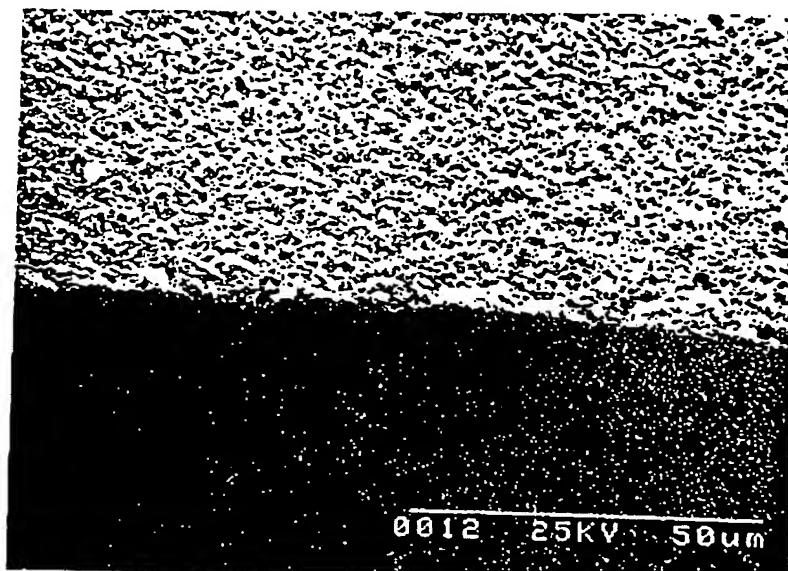
\*

## \* 〔図面の簡単な説明〕

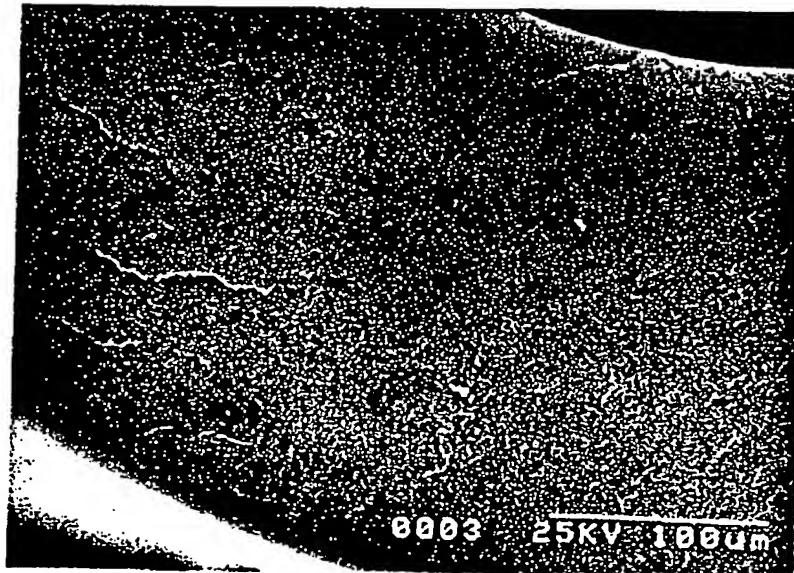
第1図及び第2図は、実施例1により製造した中空糸状ポリエチレン多孔膜の横断面のそれぞれ1,000倍、300倍の顕微鏡写真図である。

第3図は、比較例1により製造した中空糸状ポリエチレン多孔膜の横断面の300倍の顕微鏡写真図である。

〔第1図〕



〔第2図〕



【第3図】



---

フロントページの続き

(56) 参考文献      特開 昭61-242602 (JP, A)  
                         特開 昭61-233026 (JP, A)  
                         特開 昭54-52167 (JP, A)  
                         特開 昭54-38279 (JP, A)  
                         特開 昭62-11506 (JP, A)  
                         特開 昭55-131028 (JP, A)  
                         特公 昭60-23130 (JP, B2)

(58) 調査した分野 (Int. Cl., DB名)  
                         B01D 71/26  
                         C08J 9/26

BEST AVAILABLE COPY

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**